PCT WEL TORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

B32B 27/36, 27/32

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/63015

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

26. Oktober 2000 (26.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03221

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. April 2000 (11.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 17 965 4

21 April 1999 (21.04.99) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE) DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; D-70546 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖNIGER, Rainer [DE/DE]; Talweide 12, D-67251 Freinsheim (DE) BECK, Erich (DE/DE); Schillerstr 1, D-68526 Ladenburg (DE) GREFENSTEIN, Achim [DE/DE]; Wachtenburgstr. 14, D-67122 Altrip (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, D-67157 Wachenheim (DE). VEEH, Margit [DE/DE]; Karlstrasse 29/1, D-89073 Ulm (DE) VOGEL, Claudia [DE/DE]; Grosse Falterstrasse 151, D-70597 Stuttgart (DE). AICHHOLZER, Walter [DE/DE]; Eugen-Bolz-Str. 3, D-71282 Hemmingen (DE). GRUBER, Thomas [DE/DE]; Roseggerstr. 13, D-89231 Neu-Ulm (DE). HOLDIK, Karl [DE/DE]; Hans-Acker-Weg 14, D-89081 Ulm (DE)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AI, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, IZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: RADIATION-CURABLE COMPOSITE BOARD OR FILM
- (54) Bezeichnung: STRAHLUNGSHÄRTBARE VERBUNDSCHICHTPLATTE ODER -FOLIE
- (57) Abstract

The invention relates to a radiation-curable composite board or film that consists of at least one substrate layer and one cover layer. The invention is characterized in that the cover layer consists of a radiation-curable substance with a glass transition temperature of greater than 40 °C.

#### (57) Zusammenfassung

Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus minde- stens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glastbergangstemperatur oberhalb 40 °C besteht.

=) nete 1E

	<b>i.</b>
ł.	
	TO THE PROPERTY OF THE PROPERT
	man and a supply of the supply
	Model to the form to the form
	POTENTIAL POTENTIAL AND AN ARTHUR PROPERTY.
	A
	man a man
	recent glaung

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCI veröffentlichen.

AL.	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Słowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	$\mathbf{sz}$	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
$\mathbf{BB}$	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	IJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	IT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	11	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PΤ	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

			y
			To commend the second second second
•			
			***************************************
			econolina de la composition della composition de
			i i promotina est na actual

Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasübergangstemperatur 10 oberhalb 40°C besteht.

Desweiteren betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatten oder folie sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen, welche mit dieser 15 Platte oder Folie beschichtet sind.

Aus DE-A-196 28 966 und DE-A-196 54 918 sind Lackfolien bekannt, wobei der Lack eine Glasübergangstemperatur unter 40°C aufweist. Die Härtung muß in zwei Schritten erfolgen. Vor dem Aufkleben der 20 Folie auf Substrate erfolgt eine Teilhärtung, danach die Endhärtung.

Aus EP-A-361 351 ist ebenfalls eine Lackfolie bekannt. Hier erfolgt die Strahlungshärtung der Folie vor dem Aufbringen der 25 Folie auf die zu beschichtenden Formteile.

In DE-A-196 51 350 (O.Z. 47587) werden Verbundschichtplatten und folien beschrieben, die aus thermoplastischen Materialien bestehen und keine strahlungshärtbare Beschichtung aufweisen.

30

Nachteilig bei den bisher bekannten strahlungshärtbaren Lackfolien ist, daß die Strahlenhärtung oft in mehreren Schritten erfolgen muß, wie in DE-A-196 28 966 beschrieben ist. Bei einer vollständigen Strahlungshärtung der Folie vor dem Beschichtungsvorgang wird die Folie oft spröde und schwer verformbar, was nachteilig für die weitere Verarbeitung der Folie ist.

Mit bisher bekannten strahlungshärtbaren Folien haben die beschichteten Formteile oft eine mangelnde Kratzfestigkeit und eine 40 mangelnde Elastizität bei mechanischen Einwirkungen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher strahlungshärtbare Verbundschichtplatten oder folien, welche sich leicht verarbeiten und mit möglichst einfachen Verfahren zur Beschichtung von Formteilen verwenden lassen. Die beschichteten Formteile sollen gute mechanische Eigenschaften, gute Beständigkeiten gegen äußere Einflüsse, z.B. eine gute Witterungsbeständigkeit aufweisen und insbesondere gegen mechanische Einwirkungen stabil sein, wie z.B.

	A A COLLEGE OF THE CO
	m Maline de .
	The second secon
	American in the first of Alberta

eine gute Kratzfestigkeit haben und eine hohe Elastizität aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierte strahlungshärtbare Ver-5 bundschichtplatte oder -folie, im nachfolgenden kurz Folie genannt, gefunden. Gefunden wurden auch Verfahren zur Beschichtung von Formteilen mit der Folie und die beschichteten Formteile.

Die Folie besteht zwingend aus einer Substratschicht und einer 10 Deckschicht, die auf die Substratschicht direkt oder, falls weitere Zwischenschichten vorhanden sind, indirekt aufgebracht ist.

Deckschicht

- 15 Die Deckschicht ist strahlungshärtbar. Als Deckschicht findet daher eine strahlungshärtbare Masse Verwendung, die radikalisch oder ionisch härtbare Gruppen (kurz härtbare Gruppen) enthält Bevorzugt sind radikalisch härtbare Gruppen.
- 20 Bevorzugt ist die strahlungshärtbare Masse transparent. Auch nach erfolgter Härtung ist die Deckschicht bevorzugt transparent d.h. es handelt sich um eine Klarlackschicht.
- Wesentlicher Bestandteil der strahlungshärtbaren Massen ist das 25 Bindemittel, welches durch Filmbildung die Deckschicht ausbildet.

Vorzugsweise enthält die strahlungshärtbare Masse ein Bindemittel ausgewählt aus

- 30 i) Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen
  - ii) Mischungen von i) mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen
- 35 iii) Mischungen von gesättigten thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

zu i)

- **40** Als Polymere geeignet sind z.B. Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, aber auch Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyepoxide oder Polyurethane.
- In Betracht kommen ungesättigte Polyesterharze, welche im wesent-45 lichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch unge-

**
4.0
Personal Access
i.
•
<u>.</u>
Lymnight Lyf in
¥
1
·
Disprise
100 interest Davie

sättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugt sind Polymere von ethylenisch ungesättigten
5 Verbindungen, wie sie insbesondere durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

Bei den radikalisch polymerisierten Polymere handelt es sich insbesondere um Polymere, die zu mehr als 40 Gew.-%, besonders

10 bevorzugt zu mehr als 60 Gew.-% aus Acrylmonomeren, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl (meth) acrylaten aufgebaut sind. Als ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten die Polymeren insbesondere (Meth) acrylgruppen. Diese könne z.B. durch Umsetzung von (Meth) acrylsäure mit Epoxidgruppen im Polymer (z.B. durch

15 Mitverwendung von Glycidyl (meth) acrylat als Comonomer) an das Polymer gebunden sein.

Bevorzugt sind ebenfalls Polyurethane. Diese enthalten bevorzugt als ungesättigte Gruppen ebenfalls (Meth)acrylgruppen, die z.B.

20 durch Umsetzung von Hydroxyalkyl (meth)acrylaten mit Isocyanat-gruppen an das Polyurethan gebunden sind.

Die Polymere i) als solche sind thermoplastisch verarbeitbar.

#### 25 ii)

Die ungesättigten Polymere i) können auch in Mischungen mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen verwendet werden.

30

Als niedermolekulare Verbindungen werden in diesem Zusammenhang Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht unter 2000 g/mol verstanden (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

35

PREDOCID WO

In Betracht kommen z.B. radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe.

40 Genannt seien z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl (meth) acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Ato-

45 men und 1 oder 2 Doppelbindungen.

·	
	<u>:</u> .
	:
	economical program of the economic
	- Process are consciously likely

4

Als (Meth) acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem  $C_1 \cdot C_{10}$ -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

5 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

10

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

15 Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

- 20 Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.
- 25 In Betracht kommen bevorzugt, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen.

Insbesondere handelt es sich hierbei um (Meth)acrylatverbindungen, bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die 30 Derivate der Acrylsäure.

Bevorzugte (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

35

Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen ent-

- 40 halten Beispiele solcher Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische
- 45 Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Tri-

Obstantis
The second secon
un address
disconnection

methylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy und propoxylierte Alkohole.

5 Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylen-10 oxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

15

Als Polyesterole kommen z B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester

- 20 sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten
- 25 Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol 1,4, Hexandiol 1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.
- 30 Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z.B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

iii)

- 35 als gesättigte thermoplastische Polymere geeignet sind z.B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, schlagfestes Polymethylmethacrylat, schlagfestes Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethane.
- Die Strahlenhärtbarkeit wir durch den Zusatz einer ethylenisch 40 ungesättigten, strahlenhärtbaren Verbindung gewährleistet. Es kann sich dabei um eine der unter i) und/oder ii) aufgeführten Verbindungen handeln.
- Wesentliches Merkmal des Bindemittels i) bis iii) ist, daß die 45 Glasübergangstemperatur (Tg) des Bindemittels oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 50°C, besonders bevorzugt oberhalb 60°C liegt. Im allgemeinen überschreitet die Tg nicht einen Wert von

	and to compare the
	± 2.00 mm ± 1.00 mm ± 1.0
	A COMPANY AS A PARTY OF THE PAR
	-
	en e
	e medanoma
	of Divines and American

6

 $130^{0}\text{C}_{\odot}$  (Die Angaben beziehen sich auf das Bindemittel vor der Strahlungshärtung.)

Die Glasübergangstemperatur Tg des Bindemittels läßt sich mit der 5 DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemäß ASTM 3418/82 bestimmen.

Bevorzugt beträgt die Menge der härtbaren d.h. ethylenisch ungesättigten Gruppen 0,001 bis 0,2 Mol, besonders bevorzugt 10 0,005 bis 0,15 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 Mol pro 100 g des Bindemittels (fest), d.h. ohne Wasser oder sonstige Lösemittel).

Bevorzugt hat das Bindemittel eine Viskosität von 0,02 bis 100 15 Pas bei  $140^{\circ}$ C (bestimmt im Rotationsviskosimeter)

Die strahlungshärtbaren Massen können weitere Bestandteile enthalten Genannt seien insbesondere Photoinitiatoren, Verlaufsmittel und Stabilisatoren Bei Anwendungen im Außenbereich, d.h. 20 für Beschichtungen, welche dem Tageslicht direkt ausgesetzt sind, enthalten die Massen insbesondere UV-Absorber und Radikalfänger.

UV Absorber wandeln UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Bekannte UV-Absorber sind Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäure-25 ester und Oxalanilide.

Radikalfänger binden intermedär gebildete Radikale. Bedeutende Radikalfänger sind sterisch gehinderte Amine, welche als HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) bekannt sind.

Für Außenanwendungen beträgt der Gehalt an UV-Absorbern und Radikalfängern insgesamt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der strahlungshärtbaren Verbindungen.

Im übrigen kann die strahlungshärtbare Masse neben strahlungs härtbaren Verbindungen auch noch Verbindungen enthalten, die durch andere chemische Reaktionen zur Härtung beitragen. In Betracht kommen z.B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder 40 Amingruppen vernetzen.

Die strahlungshärtbare Masse kann wasser- und lösemittelfrei, als Lösung oder als Dispersion vorliegen.

**45** Bevorzugt sind wasser- und lösungsmittelfreie strahlungshärtbare Massen oder wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen.

BYIZDUCID: YMU UNESULENT I

30

<u>!</u>
į,
<u> </u>
<b>\</b>
•
₹
Dept. Late
a
versitär
,

7

Besonders bevorzugt sind wasser- und lösungsmittelfreie, strahlungshärtbare Massen.

Die strahlungshärtbare Masse ist thermoplastisch verformbar und 5 insbesondere extrudierbar.

Die vorstehenden strahlungshärtbaren Massen bilden die Deckschicht. Die Schichtdicke (nach Trocknung und Härtung) beträgt bevorzugt 10 bis 100  $\mu m$ .

10

Substratschicht

Die Substratschicht dient als Träger und soll eine dauerhaft hohe Zähigkeit des Gesamtverbundes gewährleisten.

15

Die Substratschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluride, Polyvinylchlo-

20 ride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate (PC) Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylstryolacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylendienstryolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen.

25

Bevorzugt ist ASA, insbesondere gemäß DE 19 651 350 und der Blend ASA/PC. Bevorzugt ist ebenfalls Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes PMMA.

30 Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 50  $\mu m$  bis zu 5 mm. Besonders bevorzugt, vor allem, wenn die Substratschicht hinterspritzt wird, ist 100 bis 1000  $\mu m$ , insbesondere 100 bis 500  $\mu m$ .

Das Polymer der Substratschicht kann Additive enthalten. Ins-35 besondere kommen Füllstoffe oder Fasern in Betracht. Die Substratschicht kann auch eingefärbt sein und so gleichzeitig als farbgebende Schicht dienen.

Weitere Schichten

40

Die Folie kann neben der Deckschicht und der Substratschicht weitere Schichten enthalten.

	ļ
	-
	To delicate
	<u> </u>
	nd my
	v
	<b></b>
	<u> </u>
	<u> </u>
	¥ .
	1
	THE PARTY OF THE P
	**************************************
	i de provincia
	rollvania
	en-maker.

8

In Betracht kommen z.B. farbgebende Zwischenschichten oder weiter Schichten aus thermoplastischem Material (thermoplastische Zwischenschichten), welche die Folie verstärken oder als Trennschichten dienen.

5

Thermoplastische Zwischenschichten können aus den oben unter Substratschicht aufgeführten Polymeren bestehen.

Bevorzugt ist insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), vorzugs10 weise schlagzähmodifiziertes PMMA. Genannt sei auch Polyurethan.
Farbgebende Schichten können ebenfalls aus den genannten Polymeren bestehen.

Sie enthalten Farbstoffe oder Pigmente welche in der Polymerschicht verteilt sind.

15

Eine bevorzugte Folie hat z.B. folgenden Schichtaufbau, wobei die alphabetische Reihenfolge der räumlichen Anordnung entspricht:

- A) Deckschicht
- 20 B) thermoplastische Zwischenschicht (optional)
  - C) farbgebende Zwischenschicht (optional)
  - D) Substratschicht
  - E) Klebstoffschicht (optional)
- 25 Auf der rückwertigen Seite (kurz Rückseite) der Substratschicht (d.h. der dem zu beschichtenden Objekt zugewandten Seite) kann eine Klebstoffschicht aufgebraucht sein, falls die Folie auf das Substrat geklebt werden soll.
- 30 Auf der transparenten Deckschicht kann eine Schutzschicht, z.B. eine Abziehfolie, die ein unbeabsichtigtes Aushärten verhindert, aufgebracht sein. Die Dicke kann z.B. 50 bis 100 µm betragen. Die Schutzschicht kann z.B. aus Polyethylen oder Polytherephthalat bestehen. Vor der Bestrahlung kann die Schutzschicht entfernt
- 35 werden.

Die Bestrahlung kann aber auch durch die Schutzschicht erfolgen, dazu muß die Schutzschicht im Wellenlängenbereich der Bestrahlung transparent sein.

40

Die Gesamtdicke der Folie beträgt vorzugsweise 50 bis 1000 µm.

Herstellung der Verbundplatte oder -folie

45 Die Herstellung eines Verbundes aus den Schichten B) bis D) kann z.B. durch Coextrusion aller oder einiger der Schichten erfolgen.

1	
<u> </u>	

Zur Coextrusion werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A2-0 225 500 erläutert. In Ergänzung zu den dort beschriebenen Verfahren kann auch die sogenannte Adapter-Coextrusion eingesetzt werden.

10 Der Verbund kann nach üblichen Verfahren, z.B. durch Coextrusion, wie vorstehend beschrieben, oder durch Kaschierung der Schichten, z.B. in einem beheizbaren Spalt, hergestellt werden. Zunächst kann so ein Verbund aus den Schichten mit Ausnahme der Deckschicht hergestellt und danach die Deckschicht nach üblichen Verfahren aufgebracht werden.

Die strahlungshärtbare Masse kann in einfacher Weise z.B. durch Gießen, Rollen, Rakeln, Spritzen etc. auf die Substratschicht bzw. den Verbund aufgetragen werden und gegebenenfalls getrocknet 20 werden.

Bevorzugt wird die strahlungshärtbare Masse, d.h. die Deckschicht extrudiert. Gegebenenfalls kann die strahlungshärtbare Masse auch mit einer weiteren oder mehreren weiteren Schichten coextrudiert 25 werden.

Bei der Extrusion (eingeschlossen Coextrusion) der strahlungshärtbaren härtbaren Massen kann die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse durch Mischen der Bestandteile und die Herstellung der 30 Deckschicht in einem Arbeitsgang erfolgen.

Dazu können thermoplastische Bestandteile, z.B. ungesättigte Polymere i) der gesättigte Polymere unter iii) (siehe oben) im Extruder zunächst aufgeschmolzen werden. Die notwendige Schmelz-

- 35 temperatur hängt vom jeweiligen Polymeren ab. Vorzugsweise nach dem Aufschmelzvorgang können die weiteren Bestandteile, insbesondere strahlungshärtbare, niedermolekulare Verbindungen ii) (siehe oben) zudosiert werden. Die Verbindungen wirken als Weichmacher, so daß sich die Temperatur, bei der die Masse als
- 40 Schmelze vorliegt, absenkt. Die Temperatur bei Zugabe der strahlungshärtbaren Verbindung muß insbesondere unter einer sogenannten kritischen Temperatur liegen, bei der eine thermische Härtung der strahlungshärtbaren Verbindung erfolgt.

***
t
<u> </u>
turiforered dassets

10

Die kritische Temperatur läßt sich leicht durch eine kalorimetrische Messung, d.h. der Wärmeaufnahme mit steigender Temperatur entsprechend der oben beschriebenen Bestimmung der Glasübergangstemperatur ermitteln.

5

Die strahlungshärtbare Masse wird dann direkt als Deckschicht auf den vorhandenen Verbund oder, im Falle der Coextrusion, mit Schichten des Verbundes extrudiert. Durch die Extrusion wird die Verbundschichtplatte oder -folie unmittelbar erhalten.

10

Die Deckschicht ist blockfest, d.h. klebt nicht, und ist strahlenvernetzbar. Die Verbundplatte oder -folie ist thermoelastisch verformbar. Falls gewünscht kann direkt nach der Herstellung der Verbundplatte oder -folie eine Schutzschicht (Schutzfolie) auf 15 die Deckschicht abgelegt werden.

Die Verbundschichtplatte oder folie hat einen hohen Glanz und gute mechanische Eigenschaften. Rißbildung ist kaum zu beobachten.

20

Die Dehnungsfähigkeit der Verbundschichtplatte oder -folie beträgt vorzugsweise mindestens 100 %, bezogen auf den nicht gedehnten Zustand (bei 140°C, einer Dicke von 30  $\mu m$ ).

#### 25 Verwendungsverfahren

000001541 | -

BNSDOOID -- WO

Die Folie kann ohne Teilhärtung (wie in DE-A-19 628 966 beschrieben ist) bis zur späteren Anwendung gelagert werden.

30 Eine Verklebung oder Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften bis zur späteren Anwendung ist nicht oder kaum zu beobachten.

Die Folie wird bevorzugt als Beschichtungsmittel verwendet.

35 Vorzugsweise erfolgt dabei zunächst die Beschichtung der Substrate und danach die Härtung der Deckschicht durch Strahlung.

Die Beschichtung kann durch Aufkleben der Folie auf die Substrate erfolgen. Die Folie ist dazu auf der Rückseite der Substrat-

40 schicht vorzugsweise mit der Klebstoffschicht E versehen. Als Substrate eignen sich solche aus Holz, Kunststoff, Metall.

Die Beschichtung kann auch durch Hinterspritzen der Folie erfolgen. Dazu wird die Folie vorzugsweise in einem Tiefziehwerkzeug

45 tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit Kunststoffmasse hinterspritzt. Bei der Kunststoffmasse handelt es sich z.B. um Polymere, welche oben bei der Beschreibung der Substratschicht

1
TO COMMISSION OF THE PROPERTY
made of commence of the other contracts
Commence of the second
e e como
4
and the state of t
THE EAST-MAN AND SELECTION OF THE PARTY OF T

11

aufgeführt wurden oder z.B. um Polyurethan, insbesondere Polyurethanschaum. Die Polymeren können Additive, insbesondere z.B. Fasern, wie Glasfasern oder Füllstoffe enthalten.

5 Die Strahlungshärtung der Deckschicht erfolgt dabei vorzugsweise nach dem Tiefziehvorgang und besonders bevorzugt nach dem Hinterspritzten der Folie.

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichem Licht, z.B. UV10 Licht oder Elektronenstrahlen. Die Strahlungshärtung kann bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur
oberhalb der Tg des strahlungshärtbaren Bindemittels.

Soweit auch Vernetzer enthalten sind, die eine zusätzliche ther 15 mische Vernetzung bewirken, z.B. Isocyanate, kann z.B. gleichzeitig oder auch nach der Strahlungshärtung die thermische Vernetzung durch Temperaturerhöhung auf bis zu 150°C, vorzugsweise bis zu 130°C durchgeführt werden.

### 20 Anwendungsgebiete und Vorteile

Die Folien können zur Beschichtung von Formkörpern verwendet werden. Dabei sind beliebige Formkörper zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Folien zur Beschichtung von Formkörpern

- 25 verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, eine hohe Witterungsbeständigkeit sowie gute UV-Beständigkeit ankommt. Die erhaltenen Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen zuverlässig verhindert wird. Somit
- 30 sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Folien zur Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen, eingesetzt, z.B. kommen Kotflügel, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoiler, Schürzen, wie auch Außenspiegel in Betracht.

35

#### Beispiele:

- I Synthese eines strahlungshärtbaren Lacks:
- 40 426,2 g Isopropylidendicyclohexanol wurden in 566,3 g Hydroxyethylacrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden 1695,2 g eines Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat, 1,34 g Hydrochinonmonomethylether, 2,69 g 1,6-ditert-Butyl-para-Kresol und 0,134 g Phenothiazin gegeben. Nach der
- 45 Zugabe von 0,538 g Dibutylzinndilaurat erwärmt sich der Ansatz innerhalb von 20 Minuten auf 93°C. Nach Abkühlung auf 75°C werden 300 g Aceton zudosiert. Nachdem der NCO-Wert auf 0,66 % gefallen

1
1
-
1
į
-
<u>‡</u>
ě
The second secon
en engles per en
en ender de en
en espera de la centra de esta esta esta deste descentamente de esta esta esta esta esta esta esta est
en espera de la companya de la comp

war, wurde nochmals 370 g Aceton zugegeben, bevor 14,87 g Methanol zugetropft wurde. Danach wurde bei 60°C so lange gerührt bis der NCO-Wert auf 0 gesunken war. Das Harz wurde mit einem geeigneten Photoinitiator versetzt, auf eine Luran S 797 Hinterspritzfolie aufgetragen und bei 100°C belichtet. Die Bleistifthärte der Folien wurde bestimmt nach ASTM D 3363. Bleistifthärte der Lackierten Folie: 2H

Vergleich: Bleistifthärte der unbehandelten Hinterspritzfolie 10 (Luran S 797): B

Vergleich: Bleistifthärte der Hinterspritz-Schutzfolie (Lucryl G 87): weicher als 6B

15 Zwei ungehärtete Acrylierte Polyacrylate mit unterschiedlichen Tg Werten sowie das ungehärtete Urethanacrylat wurden auf eine Luran S Trägerfolie aufgetragen und bei erhöhter Temperatur tiefgezogen. Nach dem Tiefziehen wurden die Folien bei 100°C belichtet.

#### 20 Härte der Folien:

Urethanacrylat 2H Binderharz (Tg (vor Belichtung)=46°C) 3H Binderharz (Tg (vor Belichtung)=-6°C) H

25

II Herstellung einer strahlungshärtbaren Deckschicht

IIa

Zunächst wurde eine photoaktive Mischung durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt:

	Material	Gew%	chemischer Aufbau
35	Ebecryl® 40	23	Alkoxyliertes Pentaerythrittriacrylat (UCB)
	Ebecryl® IRR 264	41	Triacrylat eines Tris-(2-hydroxy- ethyl)-isocyanurat (UCB)
	Ebecryl® 1290	11	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
40	Ebecry1® 5129	11	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
	Ebecryl® 350	5	Silicondiacrylat (UCB)
	Tinuvin® 292	1	HALS-Additiv (Ciba SC)
	Tinuvin® 400	1	UV-Adsorber (Ciba SC)
45	Irgacure® 184	6	Photoinitiator (Ciba SC)
	Lucirin® TPO	1	Photoinitiator (BASF)

	er salema kuda di dhan ha dhannan a ana bi bada an
	- 5
	and the second s
	of commercial control of the first control of
	A CONTRACTOR OF THE PROPERTY O
	A commence of the commence of
	- Service Company

In einem Extruder wurde das Polymethylmethacrylat (PMMA) Lucryl® G 55 bei 190 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil der Mischung auf drei Gewichtsteile Lucryl) in die Schmelze unterhalb 170°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert.

Die erhaltene Folie war blockfest (d.h. nicht klebend), die erhaltene Verbundfolie verformbar und tiefziehfähig. Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht. (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min).

IIb

5

10

Die photoaktive Mischung bestand aus:

	Material	Gew%	chemischer Aufbau
	Ebecryl 2000	43	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
20	Ebecryl 264	22	aliphatisches Triacrylat eines Ure- thanacrylat in HDDA (UCB)
	Lucirin TPO-L	1	Photoinitiator (BASF)
	CGI 184	- 5	Photoinitiator (Ciba SC)
	Tinuvin 292	2	HALS-Additiv (Ciba SC)
25	Tinuvin 400	2	UV-Adsorber (Ciba SC)
	SR 9003	7	Propoxyliertes Neopentylglycoldiacry- lat (Cray-Valley)
	Ebecryl 350	2	Silicondiacrylat (UCB)
30	CN 965	10	Aliphatisches UR-Ac (Cray-Valley)
	SR 344	5	Polyethylenglycoldiacrylat (Cray-Val- ley)

In einem Extruder wurde das Polyurethan KU-1-8602 (Bayer) bei 180 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil auf drei Gewichtsteile Polyurethan) in die Schmelze bei 160°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert.

Die erhaltene Deckschicht war blockfest, die erhaltene Folie verformbar und tiefziehfähig.

Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min).

nnegnicat I ...

BRIGHACID AWA

		2
		UT-
		1
		: 
		**************************************
		<u> </u>
		:
		•
		:
		and the state of t
		***
		recomment for
		er pour l'Execute

#### Patentansprüche

- Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse besteht, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C enthält.
- 10 2. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1, wobei die Deckschicht transparent ist.
- Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei sich zwischen der Substratschicht und der Deckschicht noch eine farbgebende Zwischenschicht befindet.
- Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sich zwischen der farbgebenden Zwischenschicht und der Deckschicht noch eine Schicht aus Polymethylmethacrylat befindet.
- 5 Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die strahlungshärtbare Masse unvernetzt ist.
  - 6. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die strahlungshärtbare Masse Polymere mit ethylenisch ungesättigen Gruppen, gegebenenfalls im Gemisch mit niedermalekularen strahlungshärt.
- nenfalls im Gemisch mit niedermolekularen, strahlungshärtbaren Verbindungen oder Mischungen von gesättigten, thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthält.
- 35 7. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der Substratschicht um eine Schicht aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylen-
- terephthalate, Polyvinylidenfluride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate, Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylstryolacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylendienstryolcopolymere (AEPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide,
- 45 Polyphenylenether oder deren Mischungen handelt.

	; 7: 8: 8: 8:
	***
	5) 
	a control for control of a cont
	22

- 8. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse in Form einer Schmelze, Lösung oder Dispersion aufgetragen wird und die Beschichtung im Falle der Lösung oder Dispersion getrocknet wird.
- Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse extrudiert wird.
- Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte und -folie gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse und mindestenseine weitere Schicht coextrudiert werden.
- 11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 auf die Formteile aufgeklebt wird und danach die Deckschicht durch Strahlung gehärtet wird.
- 12. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen aus Kunststoff, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit der Kunststoffmasse hinterspritzt wird, wobei die Strahlungshärtung der Deckschicht nach dem Tiefziehvorgang oder nach dem Hinterspritzen erfolgt.
  - 13. Beschichtete Formteile, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12.

35

40

1
1
We will be a second of the sec
<del>*</del> "
wigitalicome
Pendin.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No PCT/EP 00/03221

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 7 B32B27/36 B32B27/32 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α EP 0 874 027 A (OJI PAPER CO) 1-13 28 October 1998 (1998-10-28) claims 1,2,11,13,15,17 page 12, line 13 - line 19 page 15, line 9 - line 36 page 17, line 5 - line 9 examples 1,2,6,23,29,32,41,43,46,49 EP 0 632 333 A (HEWLETT PACKARD CO) Α 1 - 134 January 1995 (1995-01-04) claims 2-7 page 4, line 35 - line 39 page 5, line 26 - line 39 examples 4,5 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. ΧĮ Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 2 August 2000 09/08/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2640, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Girard, S

		4 
		***************************************
		- The second sec
		increasebourse

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: viel Application No PCT/EP 00/03221

C (Continue	Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.			
Α	EP 0 307 918 A (CANON KK)  22 March 1989 (1989-03-22)  claims 1,2  page 12, line 54 -page 13, line 10  page 13, line 33 - line 56  page 14, line 6 - line 13  example 1  page 18, line 13 - line 15		1-13			
	EP 0 850 757 A (TOYO BOSEKI)  1 July 1998 (1998-07-01)     claims 1,3,5,7     page 2, line 5 - line 14     page 4, line 3 - line 7     page 6, line 26 - line 28     example 1		1-13			
		•				

Processing and the second seco
The second secon
demonstrative and the second s
The same of the sa

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.formation on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 00/03221

	atent document I in search repo	rt	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP	0874027	A	28-10-1998	JP	11005809 A	12-01-1999
EP	0632333	Α	04011995	DE	69414921 D	14-01-1999
				DE	69414921 T	24061999
				JP	7150101 A	13-06-1995
				US	5506082 A	09041996
ΕP	0307918	Α	22-03-1989	AT	89848 T	15-06-1993
				DE	3881311 A	01-071993
				DE	3881311 T	16-09-1993
				JP	2103225 A	16-04-1990
				JP	2549421 B	30-10-1996
				us	5068260 A	26-11-1991
				ΑŢ	89584 T	15-06-1993
				AT	100847 T	15-02-1994
				AT	89846 T	15-06-1993
				AT AT	89849 T 89573 T	15-06-1993 15-06-1993
				DE	89573 T 3881134 A	24-06-1993
				DE	3881134 T	16-09-1993
				DE	3881135 A	24-06-1993
				DE	3881135 T	16-09-1993
				DE	3881312 A	01-07-1993
				DE	3881312 T	16-091993
				DE	3881313 A	01-07-1993
				DE	3881313 T	16-09-1993
				DE	3887414 D	10-03-1994
				DE	3887414 T	26-05-1994
				EP	0307919 A	22-03-1989
				EP	0307920 A	22-03-1989
				EP	0307921 A	22-03-1989
				EP	0307922 A	22-03-1989
				EP Es	0307923 A 2061584 T	22-03-1989
				JP	2061584 T 2084424 A	16-12-1994 26-03-1990
				JP	2549422 B	30-10-1996
				JP	2097516 A	10-04-1990
				ĴΡ	2656569 B	24-09-1997
				JP	2153916 A	13-06-1990
				JP	2549423 B	30-10-1996
				JP	2097517 A	10-04-1990
				JP	2549424 B	30-10-1996
				JP	2103215 A	16-04-1990
				JP	2549425 B	30-10-1996
				ÜS	5068263 A	26-11-1991
				US	5068262 A	26-11-1991
				US	5068259 A	26-11-1991 26-11-1991
				US US	5068257 A 5068258 A	26-11-1991 26-11-1991
EP (	0850757	Α	01-07-1998	JP	10235820 A	08-09-1998

III 977 - 1
1
m , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
7 7 7 7 8 8 8
1 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -
a man i spor i magang a i sporg a di ang
- Constant of the constant of
cog ignopole.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interv naioe Aktenzeichen PCT/EP 00/03221

			-,
A KLASS IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B32B27/36 B32B27/32		
Nach der In	nternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym B32B	bole )	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,		
1	erintemationalen Aecherche konsultierte elektronische Datenbank ( ternal, PAJ, WPI Data	ivame der Datenbank und evil. Verwendete	Sucribegnite)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		-11
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	EP 0 874 027 A (0JI PAPER C0) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Ansprüche 1,2,11,13,15,17 Seite 12, Zeile 13 - Zeile 19 Seite 15, Zeile 9 - Zeile 36 Seite 17, Zeile 5 - Zeile 9 Beispiele 1,2,6,23,29,32,41,43,	46,49	1-13
Α	EP 0 632 333 A (HEWLETT PACKARD 4. Januar 1995 (1995-01-04) Ansprüche 2-7 Seite 4, Zeile 35 - Zeile 39 Seite 5, Zeile 26 - Zeile 39 Beispiele 4,5	co) -/	1–13
	re Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsan anzusehen ist und mit der Anmeidedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidedatum veröffentlichten veröffentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung selfentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung enfinetienten vorden verben, wern die Veröffentlichtung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichtung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dem Beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichtung verbenden Prioritätsdatum veröffentlichtung verbenden Prioritätsdatum veröffentlichtung eine nach dem Prioritätsdatum veröffentlichtung ist und mit der Anmeidedatum Theorie angegeben ist "Veröffentlichtung richt keiltigen, sondern nur zum Versitändis des der Erfindung geben beauspruchte Erfindung entigen Veröffentlichtung nicht als neu oder auf "Veröffentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung entigen Veröffentlichtung mit einer oder mehren veröffentlichtung verben beanspruchte Erfindung verben verben und einer Veröffentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung entigen Veröffentlichtung mit einer oder mehren verben verbe</li></ul>			
_	August 2000	Absendedatum desinternationalen Red	म राज दर हमा १८२० १८२ १६४
Name und Po	etanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31–70) 340–3018	Bevollmächtigter Bediensteter Girard, S	

		,
		V
		***

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr viales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03221

		00/03221
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEKENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 307 918 A (CANON KK)  22. März 1989 (1989-03-22)  Ansprüche 1,2  Seite 12, Zeile 54 -Seite 13, Zeile 10  Seite 13, Zeile 33 - Zeile 56  Seite 14, Zeile 6 - Zeile 13  Beispiel 1  Seite 18, Zeile 13 - Zeile 15	1-13
	EP 0 850 757 A (TOYO BOSEKI)  1. Juli 1998 (1998-07-01)  Ansprüche 1,3,5,7  Seite 2, Zeile 5 - Zeile 14  Seite 4, Zeile 3 - Zeile 7  Seite 6, Zeile 26 - Zeile 28  Beispiel 1	1-13

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

·	A Maria Carlo de Carl
	and a demonstration of a second
	Control of the second s
	transcription and selection
	and the second of the second o
	With the state of
	Video e e vido economica di diago
	TOTAL PROPERTY.

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu , die zur selben Patentfamilie gehören PCT/EP 00/03221 Im Recherchenbericht Datum der Mitglied(er) der Datum der angeführtes Patentdokument Veröffentlichung Patentfamilie Veröffentlichung EP 0874027 28-10-1998 JP 11005809 A 12-01-1999 EP 0632333 A 04-01-1995 DE 69414921 D 14-01-1999 DE 69414921 T 24-06-1999 JP 7150101 A 13-06-1995 US 5506082 A 09-04-1996 EP 0307918 A 22-03-1989 AT 89848 T 15-06-1993 DE 3881311 A 01-07-1993 DE 3881311 T 16-09-1993 JP 2103225 A 16-04-1990 JP 2549421 B 30-10-1996 US 5068260 A 26--11--1991 AT 89584 T 15-06-1993 AT 100847 T 15-02-1994 AT 89846 T 15-06-1993 AT 89849 T 15-06-1993 AT 89573 T 15-06-1993 DE 3881134 A 24-06-1993 DE 3881134 T 16-09-1993 3881135 A DE 24-06-1993 DE 3881135 T 16-09-1993 DE 3881312 A 01-07-1993 DE 3881312 T 16-09-1993 DE 3881313 A 01-07-1993 DE 3881313 T 16-09-1993 DE 3887414 D 10-03-1994 DE 3887414 T 26-05-1994 EP 0307919 A 22-03-1989 EP 0307920 A 22-03-1989 ΕP 0307921 A 22-03-1989 EP 0307922 A 22-03-1989 ΕP 0307923 22-03-1989 ES 2061584 T 16-12-1994 26-03-1990 JP 2084424 A JP 2549422 B 30-10-1996 JP 2097516 A 10-04-1990 JP 2656569 B 24-09-1997 JP 13-06-1990 2153916 A JP 2549423 B 30-10-1996 JP 2097517 A 10-04-1990 JP 2549424 B 30-10-1996 2103215 A JP 16-04-1990 JP 2549425 B 30-10-1996 US 5068263 A 26-11-1991 US 5068262 A 26-11-1991 US 5068259 A 26-11-1991 US 5068257 A 26-11-1991 US 5068258 A 26-11-1991 EP 0850757 Α 01-07-1998 JP 10235820 A 08-09-1998

nales Aktenzeichen

	:
	1 .
	- Emmerce on an Astronomy
	and the second second